

(54) DIFFERENTIAL PLATING METHOD

(11) 4-48098 (A) (43) 18.2.1992 (19) JP

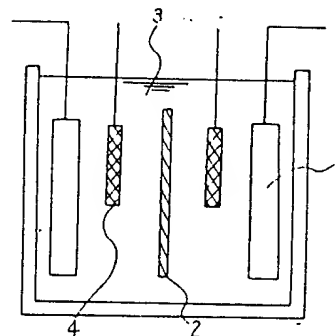
(21) Appl. No. 2-156847 (22) 15.6.1990

(71) NEC CORP (72) HARUO KANEKO

(51) Int. Cl⁵. C25D5/16, C25D17/10, C25D17/12

PURPOSE: To partially reduce the thickness of plating on a body to be plated by interposing a PVC sheet between each anode plate and a hoop as the body to be plated and partially shielding electricity flowing from the anode plate.

CONSTITUTION: A PVC sheet 4 is interposed between each anode plate 1 and a hoop 2 as a body to be plated in a plating soln. 3. Since electricity flowing from the anode plate 1 is partially shielded by the PVC sheet 4, the thickness of plating on the part of the body 2 corresponding to the shielded part can be reduced and cracking due to post-working is prevented at the time of bending in the case of the hoop.



2: body to be plated

(54) FORMATION OF LOCALLY DEPOSITED FILM

(11) 4-48099 (A) (43) 18.2.1992 (19) JP

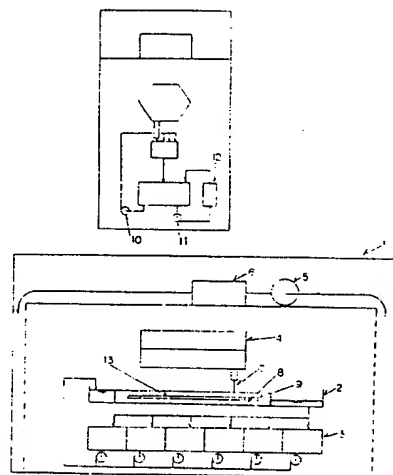
(21) Appl. No. 2-153877 (22) 14.6.1990

(71) EBARA YUJIRAITO K.K. (72) NORISHIGE KAWAHARA

(51) Int. Cl⁵. C25D7/00, C25D5/02, C25D5/04, C25D5/18, C25D17/12

PURPOSE: To form a film which has a required shape only in the desired part by lowering the conductivity of an soln. and utilizing a fine electrode for a counter electrode of a deposition object electric conductor in the case of electrodeposition the material to be deposited in the soln. by external driving force.

CONSTITUTION: An electrolyte having low conductivity (about $\leq 0.5S/cm$ conductivity) is stored in the respective liquid chemical storage tanks 3 and sent to a film formation tank 2 by feed pumps 10. A deposition object electric conductor 13 is immersed in this electrolyte. Current flows to the electric conductor 13 via the lower electrode 8 and a side electrode 9. Electrodeposition is performed between the electric conductor 13 and a fine electrode 7 (a spot electrode having about $10\mu m$ - 1mm size, a linear electrode having about $10\mu m$ - 1mm width and about $10\mu m$ - 1mm length) wherein only the tip part is immersed in the electrolyte. At this time, a film having the aimed shape is formed on the electric conductor 13 by moving this fine electrode 7 for the electric conductor 13 by an X - Y driving turning worked body 4 and performing drawing.

**(54) WASHING EQUIPMENT**

(11) 4-48100 (A) (43) 18.2.1992 (19) JP

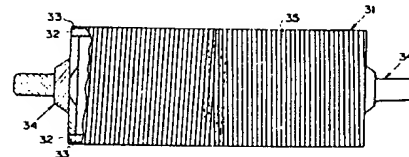
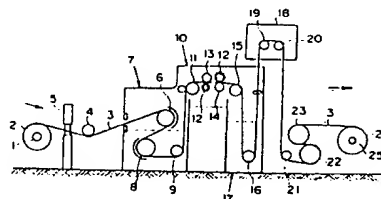
(21) Appl. No. 2-157241 (22) 15.6.1990

(71) NKK CORP (72) YOSHIMI SAKURAI(3)

(51) Int. Cl⁵. C25F7/00, B21B45/02, C23G3/02, F26B13/08, F26B13/24

PURPOSE: To prevent defective glossiness from being caused on the surface of strip by spirally notching a dewatering groove on the surface of a roll in the bleacher of strip.

CONSTITUTION: Strip 3 is passed through a welding machine 5 and successively washed in an electrolytic washing part 7, a brushing washing part 10 and a bleacher 17 and dried by a dryer 18. At this time, the drum part 31 of a sink roll 16 in the bleacher 17 is constituted of an inner cylinder 32 and rubber lining 33. A spiral dewatering groove 35 is notched on the surface of the rubber lining 33. This spiral dewatering groove 35 is slightly tilted in the direction close to parallel in the advancing direction of strip 3. Thereby defective glossiness is prevented from being caused on strip 3 after tempering and rolling.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-48099

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月18日

C 25 D 7/00
5/02
5/04
5/18
17/12

J 6919-4K
Z 6919-4K
6919-4K
6919-4K
H 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全6頁)

⑮ 発明の名称 局所析出皮膜形成方法

⑯ 特 願 平2-153877

⑰ 出 願 平2(1990)6月14日

⑱ 発 明 者 川 原 徳 重 神奈川県横浜市港南区港南台6丁目1番地34-206

⑲ 出 願 人 荏原ユーザライト株式 東京都台東区東上野2丁目18番8号
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 小野 信 夫

明 細 書

1. 発明の名称

局所析出皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 溶液中に存在する被析出物を外部駆動力により析出対象電極体に電析せしめる皮膜形成方法において、被析出物を含有する溶液の電導度を低くし、析出対象電極体の対極として微小電極を用いることを特徴とする局所析出皮膜形成方法
- (2) 微小電極が針状または棒状である請求項第1項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (3) 微小電極が可動なものである請求項第1項または第2項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (4) 微小電極が不溶解性電極である請求項第1～3項の何れかの項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (5) 被析出物を含有する溶液の電導度が

0.5 S/cm以下である請求項第1項記載の局所析出皮膜形成方法。

- (6) 被析出物を含有する溶液と析出対象電極体との間の電位差の制御を、目的とする皮膜を得るための電析をおこなう電位と電析の休止する電位の電位差を一定に保つように行なうことを特徴とする請求項第1項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (7) 周期的な外部駆動力が、方形パルス波であることを特徴とする請求項第6項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (8) 周期的な外部駆動力が、サイン波であることを特徴とする請求項第6項記載の局所析出皮膜形成方法。
- (9) 外部駆動力を、これに対応する応答電流波形で制御する請求項第6項記載の局所析出皮膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、希望する部位のみに所望の形状

を持った皮膜を形成させることのできる局所析出皮膜析出方法に関し、更に詳細には、析出対象電導体上に所望の電導物性や半導体物性を具備する皮膜を、点、線、図形等の形状で析出せしめることのできる局所析出皮膜析出方法に関する。

【従来の技術】

エレクトロニクス等の分野においては、使用する各種デバイスを製造するにあたり、特定の部位に金属や半導体皮膜を析出させて導電性や半導体特性を持つ皮膜を形成せしめる技術が極めて重要となっている。

従来、基板上に所望の形状を持った皮膜を形成せしめる方法としては、例えば、基板上に下地電導体作成・感光性レジスト塗布・パターン焼き付け・現像・エッチング・レジスト剥離等の工程を繰り返しながら3次元的に回路を析出させるリソグラフィ法や、分子ビーム、イオンクラスタービーム等を照射する分子ビームエビタキシー(MBE)法、ク

ラスタリーオンビームエビタキシー(CIBE)法等の乾式直接描画法が知られている。

上記方法のうち、乾式の直接描画法によれば、基板上に直接所望の形状を持った皮膜を形成し、描画することになるので、工程自体は簡単であるが、実施するための設備が大掛りとなり、コストが極めて高くなるという欠点があった。また、成膜に多くのエネルギーを要し、成膜速度が遅く、大きな面積の成膜には適さないという問題があった。

一方、リソグラフィ法は、現在広く採用されている完成された方法ではあるが、1つの層を形成させるのに多くの工程を要するため、煩雑であるとともに設備が大がかりになり、製造コストがたかくなるという欠点を免れない。

【発明が解決しようとする課題】

したがって、所定の形状の皮膜を基板上に描画するための、工程が少なく、しかもコストの安い方法の開発が望まれている。

【課題を解決するための手段】

本発明者は、湿式の皮膜形成法である電気めっき法(電解法)は、溶液による成膜方法であるため、成膜コストが乾式に比較すると大幅に安く、大面積の精密な制御も乾式に比較すると容易であり、あまり複雑な設備がいらず、またコストも低い方法であることに着目し、この方法を利用する直接描画法を開発すべく鋭意研究を行なった。

そしてその結果、電解液として低電導率の電解液を用い、対極として針状、線状等の微小電極を用いれば、基板上に所望の形状を持った皮膜で描画しうることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、溶液中に存在する被析出物を外部駆動力により析出対象電導体に電析せしめる皮膜形成方法において、被析出物を含有する溶液の電導度を低くし、析出対象電導体の対極として微小電極を用いることを特徴とする局所析出皮膜形成方法を提供する

ものである。

本発明方法を実施するには、まず、被析出物を含有する溶液(以下、「電解液」と略称する)として、電導度の低いものを使用することが必要である。

電解液の電導度を低くするためには、被析出物の濃度を低くしても、電解液中に含まれている他のイオン量を減少させても良い。

電解液の電導度は、 0.5 S/cm 以下、特に 0.05 S/cm 以下とすることが好ましい。

電解液の電導度が、例えば通常の電解や電気めっきで使用されるように高い場合は、微小電極の使用にもかかわらず析出対象電導体に電析する皮膜の析出形状がブロードとなってしまう、所望の図形を描画することはできない。

本発明において対極として使用される微小電極としては、点電極や線電極が例示される。

このうち、点電極は、その大きさが 10

$\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度のものを市販品で使うことができる。

一方、線電極としては、その幅が $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度、長さは $10\mu\text{m} \sim 1\text{m}$ 程度のものを使用することができる。

これら微小電極は、溶解性の電極であっても良いが、好ましくは、カーボンファイバー、白金、チタン、タングステン等の不溶解性電極である。

微小電極における電流密度は、析出させる皮膜の種類、電解液の電導度とも関連するが、一般には $1\mu \sim 30\text{A}/\text{cm}^2$ 程度とすることが望ましい。

析出対象電導体としては、基板等を利用することができるが、これらはプラスチック、セラミックス、ガラス等を導電化したものでも、Si、GaAs、InP等のチップであっても良い。

次に本発明を実施するための装置の例を示しつつ更に発明を説明する。

第1図は、本発明を実施するための装置の一例の正面図である。

第1図中、2は皮膜形成槽、7は微小電極、13は析出対象電導体である。低電導度電解液は、それぞれ薬液貯槽3に貯蔵されており、必要に応じて送液ポンプ10により皮膜形成槽2に送られる。低電導度電解液が満たされた2の中に析出対象電導体13が浸漬される。この13は、下部電極8および側部電極9を介して電流が流され、先端部のみ低電導度電解液中に浸漬された7との間で電析が行なわれる。

微小電極7は、X-Y駆動回転加工機4に取り付けられており、析出対象電導体に対し移動しつつ描面を行ない、目的とする形状の皮膜を13上に形成する。

本発明は、仮上の如くして実施されうるが、エレクトロニクス分野においては、析出皮膜を原子レベルで均質なものとするのが望ましく、そのためには、電析対象電導体と電解

液との間の電気二重層における被電析物の濃度やその近傍の溶液構造（以下、これを「電気二重層の条件」という）を一定の状態に保つことが重要である。

そして更に、実用的に上記電気二重層の条件を一定に保つためには、電析過程において被析出物溶液と析出対象電導体の間の電位差を制御すること、及び周期的に外部駆動力を与えることが必要である。

したがって、実用的に有利に本発明を実施するには、電解液と析出対象電導体との間の電位差を制御するため、まず、目的とする皮膜を得るための電析をおこなう電位（以下、「電析電位」という）と電析の休止する電位（以下、「休止電位」）を定め、次いで、電解液と析出対象電導体との間の電位を応答電流波形により制御し、周期的に外部駆動力を与えつつ電析を行なえば良い。

電析電位は、目的とする析出皮膜を形成するのに十分な電子を供給できる電位（陰極の

場合）であり、また、不必要な電極反応、例えば、水素発生反応等が生じない電位に設定することが必要である。また、休止電位は、電析物の溶解量が単位時間の析出量以上に溶解しない電位に設定することが必要である。

更に、この電析電位と休止電位の間には、所要の電極反応以外の他の電極反応が生じないように、電位を設定する必要がある。

この電析電位は、例えば、被析出溶液を析出対象電導体で電位を変化させながら電位走査し、安定な電位走査曲線が取れた後、還元電位側で電析に不必要な還元反応を表さない波形の電位に定めれば良い。

また、休止電位は酸化電位側で不必要な酸化反応を表さない波形の電位に定めれば良い。

電解液と析出対象電導体との間の電位を制御するには、析出対象電導体と、電解液中に若しくは電解液と電気的に連絡された溶液中に設置された参照電極間の電位差を測定し、この電位差と設定電位との電位差を増幅して

外部駆動力の入力信号とし、その外部駆動力に必要とする周期的な信号波形を持った別途駆動力を応答電流波形に対応するように重畳して制御すれば良い。

このように電位を制御するためには、すでに利用されているポテンシオスタットを用いることが容易であり便利である。

ポテンシオスタットの役割りは、注目している電極(析出対象電極)の電位を一定に保ちつつ電気化学反応を進行させることの他に、時間と共に目的とする電極電位を別途プログラム設定して変化させることである。

また、参照電極は、できるだけ次の条件を満たしていることが好ましい。

- (1) 電極表面の反応が可逆的であること。
- (2) ネルンスト(Nernst)応答をすること。
- (3) 電位の時間安定性があること。
- (4) 電流ヒステリシスがないこと。
- (5) 温度ヒステリシスがないこと。

現在良く使用されているのが、水素電極、

源(ポテンシオスタット)、関数波形発生装置(ポテンシオプログラマー)を組合せ、必要な電流量と目的に応じた自由な電位波形を発生することのできる装置を利用すれば良い。

利用しうる波形の例としては、方形波、サイン波、ランプ波、ステップ波等が挙げられる。このパルスめっきの条件、例えばパルス印加時間、パルス休止時間等は被析出物の種類、電解液濃度・組成、印加電圧、析出皮膜に求められる性質等により適宜選択され、その一例は下の通りであるが、それ以外の析出物皮膜や異なる性質の皮膜を得る場合は、実験的にその条件を定めてから本発明方法を実施すべきである。

本発明により、種々の電析皮膜を得ることができるが、硫酸銅浴を用い、銅皮膜を析出させる場合の好ましい条件を示せば次の通りである。

浴組成：

硫酸銅5水和物 100 g/l

カロメロ電極、銀・塩化銀電極であるが、取り扱いが容易で、電位の再現性の良いものとして銀・塩化銀電極が挙げられる。

また、参照電極を浸漬する、電解液と電気的に連絡された溶液は、塩橋等を利用することにより実現することができ、具体的には、KCl-寒天等の固体電導物質を詰めたるルギン管の一方を電解質に浸漬し、もう一方を飽和KCl溶液に浸漬する。そして、参照電極は飽和KCl溶液に浸漬すれば良い。

一方、周期的に外部駆動力を与えるためには、いわゆるパルスめっきの手段を利用すれば良い。しかしながら、本発明においては析出対象電極-参照電極間の電位差を一定に保ったパルスめっきであることが必要である。このような目的を達成できるパルスめっき方法としては、析出対象電極の電位を自由に制御できる定電位パルス法が挙げられる。

すなわち、第3図に示すように、定電位電

pH 2.0 ~ 12.0

浴温 50℃

電析条件：

パルス電位幅 0 ~ -1.0 V

印加パルス平均オンタイム 60 秒以下

印加パルス平均オフタイム 60 秒以下

印加パルス波形

方形波、三角波、サイン波等

電極

析出電極 導電体、導電化処理絶縁物

描出電極 電導性の点又は線電極

参照電極 銀電極、水素電極等

【作用及び発明の効果】

本発明は、低電導度溶液中では微小電極からの電位分布が分散せず、ほぼ微小電極の形状に電析が行なわれるという性質を利用したものである。

したがって、本発明によれば、目的とする導電性基板上、例えばアモルファスシリコン

等の上に、目的とする電析皮膜で経済的に図形を描画することができる。

具体的に、本発明方法により析出電導体上に析出可能な皮膜の例としては、ケイフッ化カリウムアセトン溶液、ケイ酸エチル・酢酸溶液、ケイフッ化アンモニウム・ホルムアミド溶液等によるアモルファスシリコン皮膜；シュウ酸銀溶液等からの酸化物電導皮膜；ピレット (Pillet) 氏浴（塩化パラジウム、リン酸アンモニウム水溶液）塩化パラジウム・エチレンジアミン・ホウ酸溶液等からの高純度物質皮膜等が挙げられる。

本発明方法で得られる局所皮膜のうち、点状析出は素子状の電極や接点の形成等に利用される。また、平面的な析出表面上に更に同一皮膜を点状若しくは線状に析出せしめれば凹凸形状の皮膜を形成せしめることができ、素子、電極等の光学、熱的特性を向上せしめることができる。

また、線電極や面電極を用い、これらを経

時的に一定方向に移動させることにより、傾斜組成皮膜を得ることもできる。

特に、パルス波として方形波を用い、定電位で応答電流波形制御で電解するときは、電析物のエッジがシャープな岩壁状の析出物を得ることができるので、所望の形状の皮膜を作成するために特に有利である。

[実施例]

次に実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明する。なお、これら実施例は本発明の数例を単に示すに過ぎず、本発明はこれらになんら制限されるものではない。

実施例 1

下記浴組成の硫酸銅浴を用い、本発明方法で銅を電析せしめ、その電析状況調べた。

このようにして定められた電析電位と休止電位の間を下記の電析条件でめっきした結果、描画極の径と同径で、エッジがシャープな高さ $50 \mu\text{m}$ の銅析出が確認された。

浴 条 件 :

硫酸銅 5 水和物	7.5 g/l
pH	3.65
電 導 度	3.51 mS/cm
浴 温	20 °C
攪 拌	なし

使用装置:

ポテンシオスタット	HA-501 (北斗電工社製)
ポテンシオプログラマー	HB-105 (北斗電工社製)

電 析 条 件 :

パルス電位幅	0.0 ~ 0.4 V
印加パルス平均オンタイム	5 秒
印加パルス平均オフタイム	5 秒
印加パルス波形	方形波
平均電流値	5 mA
電 析 時 間	120 分

電 極

析 出 極 銅板 (20mm × 100mm × 1mm)

描 画 極 銅線 (2mm 径)

参照電極 銀-塩化銀電極

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法で用いる電解装置の1例の正面図である。

第2図は、同装置の側面図である。

第3図は、本発明で用いる装置の1例を示すブロックダイアグラムである。

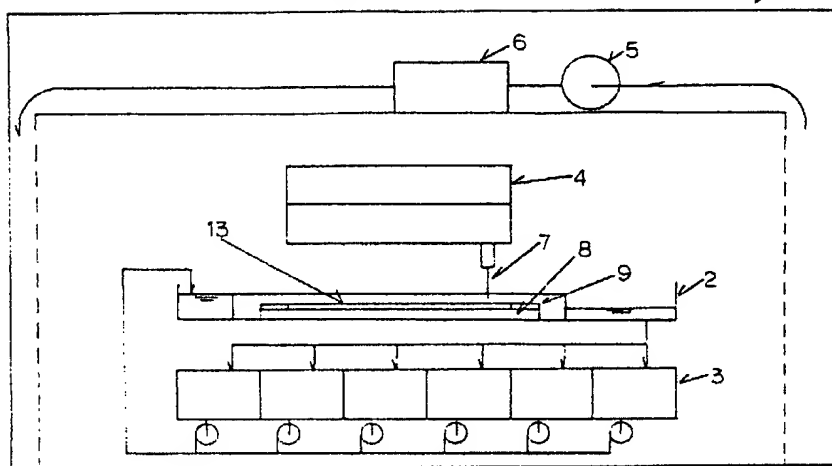
以 上

出 願 人 荏原ユーザライト株式会社

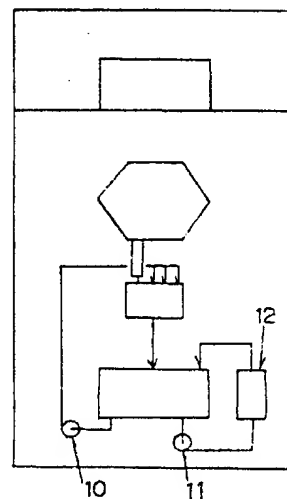
代 理 人 弁 理 士 小 野 信 夫



第 1 図



第 2 図



1 : 密閉ボックス

2 : 皮膜形成槽

3 : 薬液貯槽

4 : X Y 駆動回転加工体

(液体ブラシ、点電極、線電極、面電極
レーザー等)

5 : 雰囲気ガス循環ファン

6 : 不純物除去機器

(イオン交換綿維、活性炭等)

7 : 点電極

8 : 下部電極

9 : 側部電極

10 : 送液ポンプ

11 : 循環ポンプ

12 : 薬液不純物除去機器

(イオン交換樹脂等)

13 : 基板

第 3 図

